



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE
POLIVINILPIRROLIDONA/ÁCIDOS E DE BLENDA DE
POLIVINILPIRROLIDONA/POLI(4-VINILPIRIDINA)/ÁCIDO**

Juan Carlos Alvarez Rodriguez

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Bertolino

Florianópolis
Novembro/2009

Juan Carlos Alvarez Rodriguez

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE
POLIVINILPIRROLIDONA/ÁCIDOS E DE BLENDA DE
POLIVINILPIRROLIDONA/POLI(4-VINILPIRIDINA)/ÁCIDO**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Orientador: José Roberto Bertolino

Florianópolis
11/2009

Juan Carlos Alvarez Rodriguez

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE
POLIVINILPIRROLIDONA/ÁCIDOS E DE BLENDA DE
POLIVINILPIRROLIDONA/POLI(4-VINILPIRIDINA)/ÁCIDO**

Profa. Dra. Inês Maria Costa Brighente
Coordenadora de Estágios do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Roberto Bertolino
Orientador

Prof^a. Dr^a. Vera Lucia Azzolin Frescura Bascuñan.

Prof^a. Dr^a. Maria Marta de Souza.

Florianópolis
novembro/2009

AGRADECIMENTOS

- ✓À minha família por todo o amor, amizade, dedicação, compreensão e suporte que recebi em todos os momentos de minha vida;
- ✓Ao professor Dr. José Roberto Bertolino pela orientação, apoio e paciência;
- ✓À minha namorada e melhor amiga Kamila por todo amor, carinho, compreensão e apoio nestes anos de luta;
- ✓À Marly, pela grande ajuda e paciência;
- ✓Aos colegas, e amigos que fazem parte do grupo Polimat, especialmente a Aline, Paula e Maria Alice;
- ✓À Alexandra Amorim, Ana Cristina Franzoi, e Isabel Hoffmann que me ajudaram em momentos cruciais de meu trabalho;
- ✓À Central de Análises pela colaboração nas análises;
- ✓Aos meus amigos de perto e de longe, que estiveram do meu lado de alguma forma nas melhores e piores horas;
- ✓Aos professores que de alguma forma me ensinaram a ser uma pessoa melhor, e que se importaram em passar algo valioso além de apenas cumprir obrigações, e que me trataram com deferência, mesmo que com um simples cumprimento nos corredores;
- ✓À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) pela estrutura;
- ✓Ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina pelo suporte na realização deste trabalho;
- ✓Enfim, a todos que me ajudaram direta ou indiretamente a realizar este trabalho.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE GERAL.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABELAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS.....	x
RESUMO.....	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Polímeros	3
2.2. Polivinilpirrolidona	4
2.3. Poli(4–vinilpiridina)	5
2.4. Blendas Poliméricas	6
2.5. Filmes Polímero-Ácido	6
2.6. Análise Térmica	7
2.6.1. Termogravimetria (TGA)	7
2.6.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	8
2.7. Condutividade Elétrica	8
2.8. Condutividade Protônica	9
2.9. Espectroscopia na Região do Infravermelho	10
2.10. Células a Combustível.....	10
3. OBJETIVOS.....	12
3.1. Objetivos Gerais	12
3.2. Objetivos Específicos.....	12

4. MATERIAIS E MÉTODOS	13
4.1. Materiais	13
4.2 Obtenção dos Filmes	13
4.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	15
4.4 Análises Termogravimétricas (TGA)	15
4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	16
4.6 Medidas de Condutividade Elétrica	16
4.7. Testes de Solubilidade e Umidade Relativa	17
 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	 18
5.1. Sistema PVP/Ácidos	18
5.1.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	18
5.1.2 Análise Térmica	21
5.1.2.1. Termogravimetria (TGA)	21
5.1.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	22
5.1.3. Condutividade Elétrica	24
5.2. Sistema PVP/P4VP/Ácido.....	24
5.2.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	24
5.2.2. Análise Térmica	26
5.2.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	26
5.2.3. Condutividade Elétrica	28
5.4. Testes de Solubilidade e de Umidade Relativa	29
 6. CONCLUSÃO	 30
 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 32

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Forma estrutural de polímeros: (A) cristalinos, (B) amorfos e (C) semicristalinos.....	4
Figura 2 - Representação esquemática da estrutura e ressonância de parte da cadeia polimérica no PVP.	4
Figura 3 - Estrutura química da unidade monomérica da poli(4-vinilpiridina) (P4VP).5	
Figura 4 - Interação do ácido fosfórico com os polímeros P4VP (A) e PVP (B) é representada em termos da formação do par iônico.	6
Figura 5 - Curva de decomposição térmica de um material: (—) registro da decomposição térmica – TG; (---) registro da derivada da curva de decomposição térmica – DTG.	7
Figura 6 - Representação de uma curva obtida por calorimetria exploratória diferencial (DSC).	8
Figura 7 - Esquema representativo de uma célula a combustível.	11
Figura 8 - a) Esquema geral da célula modelo; (b) Célula modelo vista de cima.	16
Figura 9 - Espectros vibracionais para os filmes: (A) PVP (B) PVP/HCL (C) PVP/H ₂ SO ₃ (D) PVP/HNO ₃ e (E) PVP/H ₃ PO ₄	18
Figura 10 - Espectros na região do infravermelho para o polímero puro PVP e para os filmes PVP/ácidos nas razões indicadas. Gráfico inserido: ampliação da região entre 1900 – 1300 cm ⁻¹ . A linha pontilhada identifica a banda do PVP puro referente ao estiramento C=O para melhor visualização dos deslocamentos causados pela protonação.	19
Figura 11 - Espectro vibracional para o polímero PVP e para os filmes PVP/H ₃ PO ₄ nas proporções indicadas.....	20
Figura 12 - (A) Curvas termogravimétricas para polímero PVP e para os filmes formados por PVP/H ₃ PO ₄ nas proporções indicadas. (B) Derivadas das curvas termogravimétricas.	21
Figura 13 - Curva de calorimetria exploratória diferencial para o polímero PVP.	22
Figura 14 - Curvas de calorimetria exploratória diferencial para os filmes de PVP/H ₃ PO ₄ nas proporções indicadas.	23

Figura 15 - Espectro vibracional para os polímeros puros PVP, P4VP e para os filmes de PVP/P4VP/H ₃ PO ₄ nas proporções indicadas.....	25
Figura 16 - Curva de calorimetria exploratória diferencial para o polímero P4VP.	26
Figura 17 - Curvas de calorimetria exploratória diferencial para os filmes formados por PVP/P4VP/H ₃ PO ₄ nas proporções indicadas.....	27

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Ácidos utilizados no desenvolvimento do trabalho e procedências.	13
Tabela 2 - Composições dos filmes obtidos de polivinilpirrolidona/ácidos.	13
Tabela 3 - Composições dos filmes obtidos de polivinilpirrolidona/H ₃ PO ₄	14
Tabela 4 - Composições dos filmes obtidos de polivinilpirrolidona/poli(4-vinilpiridina)/H ₃ PO ₄	15
Tabela 5 - Valores de condutividade elétrica para os filmes de PVP/H ₃ PO ₄	24
Tabela 6 - Valores de condutividade elétrica para os filmes de PVP/P4VP/H ₃ PO ₄	28
Tabela 7 - Valores dos testes de solubilidade para os filmes.	29

LISTA DE ABREVIATURAS

PVP	Polivinilpirrolidona
P4VP	Poli(4-vinilpiridina)
IV	Infravermelho
TGA	Termogravimetria
DTGA	Derivada da curva de TGA
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial – do inglês Differential Scanning Calorimetry
T_c	Temperatura de cristalização
T_F	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
U.R.	Umidade Relativa
R	Resistência

RESUMO

Neste trabalho foram preparados filmes poliméricos a partir de polivinilpirrolidona (PVP) com ácidos, e blendas de polivinilpirrolidona/poli(4-vinilpiridina) (PVP/P4VP) com ácido fosfórico. Os filmes foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial, e também realizados estudos de teste de solubilidade e de condutividade elétrica, para avaliar o potencial de aplicação dos filmes em células a combustível. Para os filmes de PVP/Ácidos, os espectros na região do infravermelho mostraram uma significativa interação polímero/ácido, causando um deslocamento da banda de estiramento C=O da polivinilpirrolidona para menores números de onda à medida que a natureza e a concentração do ácido eram mudadas. As curvas termogravimétricas mostraram que os filmes apresentam estabilidade térmica até temperaturas da ordem de 300 °C. As curvas de calorimetria exploratória diferencial apresentaram uma redução na temperatura de transição vítrea do PVP nos filmes. Os testes de solubilidade mostraram que os filmes são solúveis em água, etanol e possuem uma alta higroscopicidade. Para as blendas de PVP/P4VP/Ácido fosfórico, os espectros vibracionais não são muito conclusivos quanto à interação polímeros/ácido, apenas evidenciando uma incorporação de PVP e P4VP dependentes com a concentração de ácido fosfórico. As curvas de calorimetria exploratória diferencial apresentaram um aumento para os valores de T_g para o P4VP e nenhuma mudança nos valores de T_g do PVP nas blendas contendo ácido fosfórico. Os testes de solubilidade para as blendas mostraram que estas são solúveis em água e parcialmente solúveis em água/etanol e em etanol. As medidas de condutividade elétrica para o filme PVP/ácido e as blendas PVP/P4VP/ácido apresentaram valores da ordem de 10⁻⁷ S.cm⁻¹ a 10⁻⁸ S.cm⁻¹.

Palavras-chave: filmes poliméricos; célula a combustível, polivinilpirrolidona

1. INTRODUÇÃO

A produção altamente eficiente de energia originada de fontes renováveis com praticamente nenhuma emissão de poluente não é mais uma visão de um futuro longínquo. A tecnologia de células a combustível está fazendo dessa visão uma realidade. Dentre as tecnologias disponíveis de células a combustível, a célula a combustível de membrana polimérica é a mais promissora como alternativa para motores a combustão, por ser robusta e de fácil acionamento e desligamento, além das vantagens inerentes como alta eficiência com baixa emissão de poluentes, além de também poderem ser aplicadas em unidades estacionárias.

A célula combustível de membrana polimérica utiliza como combustível o hidrogênio, que pode ser armazenado, transportado e é independente de fontes primárias e renováveis.

Com o aumento de interesse nessa tecnologia, o foco nos estudos das propriedades de filmes poliméricos de elevada massa molar formados em meio ácido pela interação do próton com átomos doadores de elétrons cresceu consideravelmente, justamente devido aos seus potenciais de aplicação como membranas de condução protônica para utilização nas células a combustível de membrana polimérica.

Por um tempo, concentrou-se o estudo principalmente no Nafion[®] como polímero constituinte das membranas para aplicação nas células a combustível, pois apresentava valores de condutividade protônica e estabilidade química. Entretanto o Nafion[®] apresentava limitações, como a desidratação quando utilizado em operações com temperaturas acima da ordem de 100°C e envenenamento por monóxido de carbono, quando hidrogênio de alto grau de pureza não era utilizado.

Para fazer a célula a combustível ser realmente eficaz e competitiva no mercado, deve-se desenvolver membranas poliméricas que apresentam menor custo e melhores condições operacionais.

Este trabalho consiste na obtenção e caracterização de filmes formados com os polímeros polivinilpirrolidona (PVP) e poli(4-vinilpiridina) (P4VP) em meio ácido e nos estudos dos espectros vibracionais na região do infravermelho, das curvas de termogravimetria, de calorimetria exploratória diferencial e propriedades condutoras elétrica e protônicas destes filmes com o intuito de analisar se suas características

são interessantes para uma possível aplicação destes para células a combustível de membranas poliméricas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Polímeros

Polímero é uma molécula grande, de alta massa molar, originada da repetição de segmentos ao longo da cadeia; seu termo é originado do grego: *poli* que significa muitos e *mero* que significa partes ou unidades¹. Assim, podemos dizer que polímeros são macromoléculas caracterizadas pela repetição múltipla de uma ou mais espécies de unidades estruturais menores (monômeros) ligadas umas nas outras em quantidades suficientes para prover uma série de propriedades que não variam marcadamente com a adição ou remoção de uma ou de poucas unidades constitucionais^{2,3}.

Apresentam características próprias, mais dominantes que as que decorrem da natureza química dos átomos que as constituem ou dos grupamentos funcionais presentes. Tais propriedades decorrem de interações envolvendo segmentos da mesma macromolécula ou de outras. Em solução, essas interações entre moléculas de alto peso molecular acarretam um pronunciado aumento da viscosidade; e a evaporação do solvente dessas soluções viscosas resulta na formação de filmes ou películas⁴.

O número de estruturas poliméricas diferentes e possíveis é enorme, pois cada polímero apresenta composição química e estrutura molecular particulares. Assim os polímeros podem ser classificados com base em sua estrutura sólida, no qual é analisado o modo como as cadeias moleculares estão empacotadas⁵.

Polímeros que apresentam uma orientação geométrica regular na sua estrutura são caracterizados como cristalinos. Estes apresentam uma temperatura de fusão (T_F), e de cristalização (T_C). Polímeros sem orientação das cadeias são definidos como amorfos. Estes polímeros apresentam uma temperatura de transição de segunda ordem, chamada temperatura de transição vítrea (T_g). Em termos estruturais, pode se afirmar que se acima da temperatura de transição vítrea ocorrem rearranjos das moléculas enquanto que abaixo dela isto não é possível⁶.

Polímeros que apresentam as duas condições anteriores são conhecidos como semicristalinos, ou seja, apresentam um grau de cristalinidade que pode variar dependendo de condições como, a velocidade de resfriamento ou aquecimento que

podem impedir a organização da cadeia ou aumentar o grau de cristalinidade⁷. Essas condições podem ser visualizadas nos esquemas representados na figura 1.

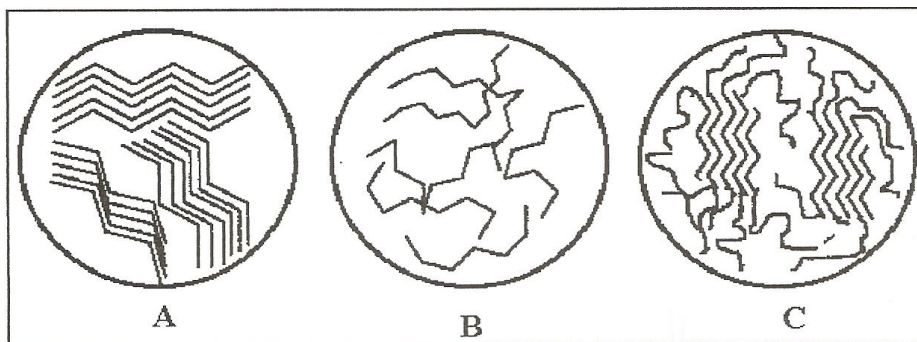


Figura 1 - : Forma estrutural de polímeros: (A) cristalinos, (B) amorfos e (C) semicristalinos.

2.2. Polivinilpirrolidona

Polivinilpirrolidona (PVP) é um polímero amorfo e solúvel em água e em solventes orgânicos, sendo capaz de formar complexos estáveis com polímeros e surfactantes⁸.

O polímero PVP contém um anel lactama “pendurado” que é uma parte da unidade monomérica de repetição. A alta polaridade do anel pode ser atribuída a forte estabilização de ressonância, mostrada na figura 2, facilitada pela geometria quase planar do anel. Quando o PVP é dissolvido em solução ácida pode ocorrer a protonação do grupo carbonila para formar predominantemente a estrutura central na figura 2. A figura abaixo também ilustra a possibilidade do anel do PVP ligar-se com metal⁹.

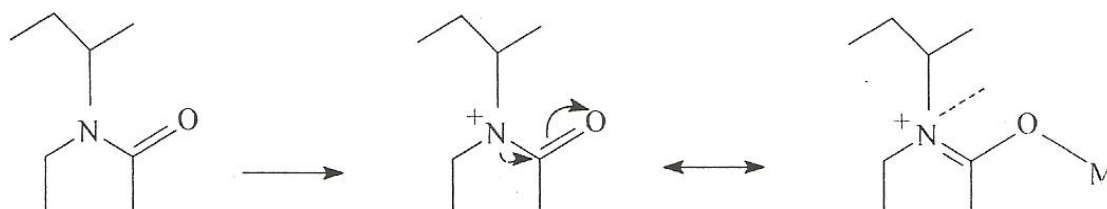


Figura 2 - Representação esquemática da estrutura e ressonância de parte da cadeia polimérica no PVP.

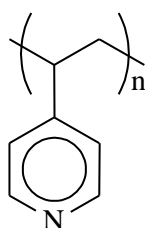
O polímero PVP é bastante higroscópico e pode reter mais de 0,5 mols de água por unidade monomérica. Devido a sua estrutura constituída de um grupo polar imida e grupos não polares metileno e metil, o PVP tem um caráter anfifílico. Sua estrutura possibilita a formação de complexos macromoleculares com uma variedade de compostos, através de ligação de hidrogênio, e em certos casos, outras forças como as forças polares e interações hidrofóbicas podem ser responsáveis pela forte habilidade de complexação do PVP¹⁰. O PVP possui um alto valor de temperatura de transição vítrea (Tg) por causa de seu grupo rígido pirrolidona⁸.

2.3. Poli(4-vinilpiridina)

A poli(4-vinilpiridina) é um polímero caracterizado por apresentar o anel piridínico ancorado em uma cadeia alifática saturada. Apresenta o nitrogênio piridínico na posição *para*.

É um polímero estável termicamente devido à presença do anel piridínico, embora apresente algumas diferenças, como na temperatura de transição vítrea (Tg). A poli(4-vinilpiridina) pode interagir com ácidos de Lewis através do par de elétrons do nitrogênio e devido a esta particularidade têm sido objetivo de inúmeros estudos¹¹.

A fórmula estrutural da unidade monomérica do P4VP é apresentada na figura 3.



P4VP

Figura 3 - Estrutura química da unidade monomérica da poli(4-vinilpiridina) (P4VP).

2.4. Blendas Poliméricas

A mistura física de polímeros diferentes, sem que haja reação química entre os componentes é denominada blenda polimérica. Vários estudos de blendas são realizados com o objetivo de melhorar e/ou modificar as propriedades dos materiais poliméricos.

As blendas poliméricas são importantes materiais, pois além de representarem uma alternativa mais econômica e rápida para se obter um novo material, podem apresentar propriedades químicas e físicas diferentes dos polímeros puros, proporcionando desempenho desejável para o produto final¹².

2.5. Filmes Polímero-Ácido

Polímeros contendo átomos doadores de elétrons em sua cadeia podem interagir com o íon hidrogênio e, dependendo do ácido utilizado, formar sais relativamente estáveis como filme polimérico ou sólido. Polímeros, tais como poli(4-vinilpiridina) e polivinilpirrolidona são exemplos de polímeros que podem ser utilizados para este fim¹³. Filmes desses polímeros mostraram ser termicamente estáveis até temperaturas da ordem de 200°C.

Um aspecto importante a ser destacado é a dependência das propriedades dos filmes formados com a natureza do ácido utilizado principalmente no que diz respeito à força do ácido, presença de moléculas de água e efeitos estéricos da cadeia polimérica.

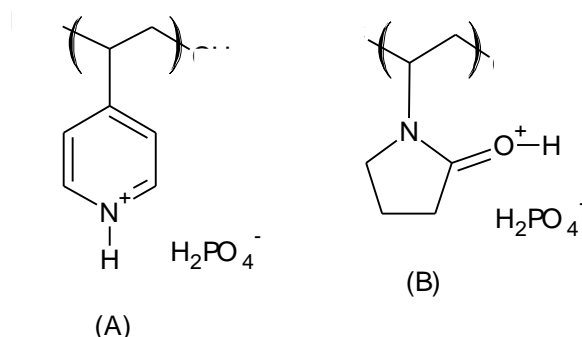


Figura 4 - : Interação do ácido fosfórico com os polímeros P4VP (A) e PVP (B) é representada em termos da formação do par iônico.

2.6. Análise Térmica

As técnicas termoanalíticas são definidas como métodos nos quais se mede a variação de uma determinada propriedade física de uma amostra em função do tempo ou da temperatura¹⁴. Essas técnicas fornecem resultados na forma de curvas, as quais contêm informações a respeito da variação do parâmetro medido e têm a possibilidade de caracterizar qualitativamente um grande número de materiais em uma ampla faixa de temperatura^{1,14}.

2.6.1. Termogravimetria (TGA)

A análise termogravimétrica é a técnica termoanalítica que acompanha a variação da propriedade física **massa** da amostra em função do tempo (com a temperatura constante), ou em função da temperatura. A amostra é submetida a uma variação constante de temperatura, controlada por um programador, em um forno, enquanto uma balança monitora sua massa. A técnica TG é essencialmente aplicável quando se deseja acompanhar variações de massa envolvidas num experimento, sendo seus resultados fundamentalmente de ordem quantitativa¹⁵. Um exemplo de curva de TG é mostrada na figura 5.

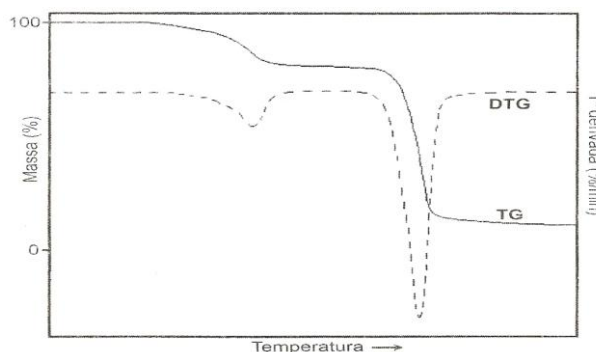


Figura 5 - Curva de decomposição térmica de um material: (—) registro da decomposição térmica – TG; (---) registro da derivada da curva de decomposição térmica – DTG.

2.6.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica conhecida como calorimetria exploratória diferencial (DSC – do inglês Differential Scanning Calorimetry), consiste na medida da variação de entalpia entre a amostra e um material de referência ou padrão (material inerte), em função de uma programação controlada de temperatura¹⁶.

As variações de entalpia são chamadas de transições de primeira ordem e consiste na temperatura de fusão (T_F) que se caracteriza como um pico endotérmico resultante da absorção de calor pela amostra e a temperatura de cristalização (T_C), caracterizada por um pico exotérmico, no qual ocorre a liberação de calor pela amostra. Como exemplo de transição de segunda ordem pode ser citada a temperatura de transição vítrea, (T_g), na qual a entalpia não sofre variação, mas a capacidade calorífica sofre uma mudança repentina, juntamente com variações dimensionais e viscoelásticas, resultando em um desvio da linha base¹⁷. Um exemplo de curva de DSC é mostrado na figura 6.

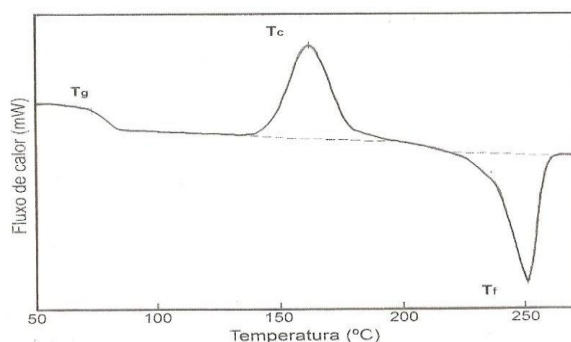


Figura 6 - Representação de uma curva obtida por calorimetria exploratória diferencial (DSC).

2.7. Condutividade Elétrica

Dentre as propriedades físicas da matéria, as propriedades elétricas são importantes para o entendimento do comportamento fundamental da matéria, quanto do ponto de vista tecnológico, para o desenvolvimento destinado à obtenção e caracterização de novos materiais. A condutividade elétrica é usada para especificar o caráter elétrico de um material. Ela é simplesmente o recíproco da resistividade, ou seja, inversamente proporcionais e é indicativa da facilidade com a qual um material é capaz de conduzir uma corrente elétrica. A resistência elétrica R é uma grandeza

física que expressa o “impedimento” sofrido pelos portadores de carga, sujeitos à ação de um campo elétrico, ao atravessarem de um ponto a outro em um determinado “corpo”, sendo dependente das dimensões e do tipo de material do qual este corpo é constituído. Já a resistividade elétrica, ρ , é uma grandeza que também está relacionada a um impedimento sofrido pelos portadores de carga, porém, é uma propriedade intrínseca da matéria, sendo independente das dimensões do corpo estudado¹⁸.

Para as medidas de condutividade elétrica, temos o método de duas pontas, que é um método bastante comum e também de fácil utilização, onde se conhecendo com precisão as dimensões do material, pode se fazer uma medida direta de sua resistividade elétrica medindo-se a diferença de potencial e a corrente que flui através da amostra sob a ação de um campo elétrico dc aplicado. O método do eletrômetro é um método padrão recomendado quando o material a ser analisado possui uma altíssima resistência elétrica (geralmente acima de $10^9 \Omega$), o que conseqüentemente requer a detecção de valores de corrente elétrica muito baixos¹⁸.

Há problemas associados com medidas de materiais de alta resistência, tais como: blindagem e interferência, ruídos e efeitos de superfície; assim é recomendado que as medidas sejam feitas em ambiente seco¹⁸. Neste trabalho, visamos obter filmes poliméricos que apresentem uma baixa condutividade elétrica.

2.8. Condutividade Protônica

Dois fatores principais são necessários para a aplicação de membranas de eletrólitos poliméricos em células a combustível e que estão relacionadas à condutividade protônica apresentada por esses materiais: hidratação e espessura.

O desempenho de uma membrana é dependente de sua condutividade protônica, que no caso depende dos níveis predominantes de hidratação. A alta condutividade é alcançada mediante altos níveis de hidratação. A redução da espessura da membrana possibilita o aperfeiçoamento do desempenho das células a combustível. Outras vantagens dos valores baixos de espessuras implicam em menor resistência da membrana e em conseqüência um aumento da condutividade da membrana, além de menores custos e uma hidratação mais rápida¹⁹. Neste trabalho visamos obter filmes poliméricos que apresentem uma alta condutividade protônica.

2.9. Espectroscopia na Região do Infravermelho

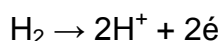
A chamada radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas, que compreende uma faixa de 10.000 a 100 cm^{-1} . Esta radiação quando absorvida pela matéria converte-se em energia de vibração molecular, sendo quantizado este processo de absorção. Logo o espectro aparece como uma série de bandas características das ligações químicas e grupos funcionais presentes no composto²⁰.

As deformações axiais e as deformações angulares são os dois tipos de vibrações moleculares presentes em uma molécula, sendo importante salientar que o modo vibracional deve provocar uma mudança no momento dipolar para que tal absorção origine bandas na região do infravermelho. Ocorrem nesta região absorções correspondentes a grupos funcionais importantes tais como –OH, –NH, C=N e C=O, comumente presentes nas estruturas poliméricas¹⁷.

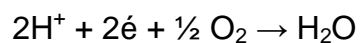
Analisando os espectros na região do infravermelho podemos caracterizar inúmeros compostos, como polímeros, através de seus grupos funcionais e também identificar interações intra e intermoleculares, seja interação polímero-polímero ou polímero-ácido²¹.

2.10. Células a Combustível

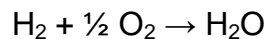
As células a combustível são, em princípio, baterias de funcionamento contínuo, que produzem corrente contínua pela combustão eletroquímica a frio de um combustível, geralmente hidrogênio. Assim hidrogênio é oxidado a prótons em um eletrodo de difusão gasosa, liberando elétrons segundo a reação²².



No eletrodo oposto, também de difusão gasosa, considerando-se as células à membrana trocadora de prótons (meio ácido), tem-se a reação:²².



A reação global que é acompanhada de liberação de calor pode ser escrita da seguinte forma:



A membrana desempenha um papel decisivo como eletrólito para o transporte de prótons e ainda como barreira para evitar o contato direto entre combustível e oxigênio²³.

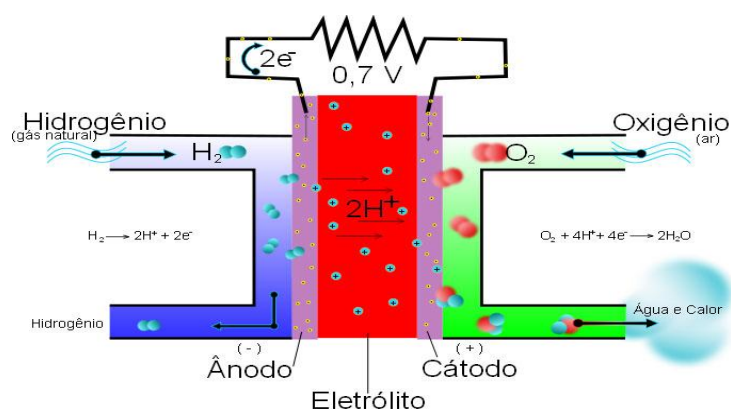


Figura 7 - Esquema representativo de uma célula a combustível.

3. OBJETIVOS

3.1. *Objetivos Gerais*

Preparo e estudo das propriedades micro e macroscópicas de filmes de polivinilpirrolidona (PVP) em diversos meios ácidos e de blendas formadas de polivinilpirrolidona/poli(4-vinilpiridina) em ácido fosfórico para possível aplicação como membranas de células a combustível.

3.2. *Objetivos Específicos*

- Obter filmes pela dissolução do polímero polivinilpirrolidona (PVP) em meios ácidos em diferentes concentrações pré-determinadas;
- Obter filmes de polivinilpirrolidona/poli(4-vinilpiridina) em ácido fosfórico;
- Avaliar pelos espectros vibracionais na região do infravermelho as interações polímero/ácidos nos filmes, bem como as interações nas blendas PVP/P4VP;
- Analisar as propriedades térmicas de filmes poliméricos utilizando as técnicas de termogravimetria e de calorimetria de varredura diferencial;
- Avaliar o comportamento da condução protônica e da condução elétrica dos filmes poliméricos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Neste trabalho foram utilizados o polímero polivinilpirrolidona (PVP) de massa molar $360.000 \text{ g.mol}^{-1}$ procedente da Sigma Aldrich e o polímero poli(4-vinilpiridina) (P4VP) de massa molar $200.000 \text{ g.mol}^{-1}$ procedente da Scientific Polymer Products. Ambos os polímeros se encontram em forma de pó.

Os ácidos utilizados na formação dos filmes poliméricos estão relacionados na tabela a seguir. Todos os reagentes foram utilizados como adquiridos, sem prévia purificação.

Tabela 1 - Ácidos utilizados no desenvolvimento do trabalho e procedências.

Ácidos	Fabricante
Ácido Sulfuroso (H_2SO_3)	Reagen
Ácido Nítrico (HNO_3)	Reagen
Ácido Clorídrico (HCl)	Grupo Química
Ácido Fosfórico (H_3PO_4)	Grupo Química

4.2 Obtenção dos Filmes

Os filmes de polivinilpirrolidona/ácidos foram preparados em várias razões mol/mol em relação à unidade monomérica do polímero. As concentrações dos ácidos, bem como da polivinilpirrolidona estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Composições dos filmes obtidos de polivinilpirrolidona/ácidos.

Polivinilpirrolidona (mmol)	Ácidos – $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (mmol)	Razões Preparadas Polímero/ácidos (mol/mol)
4,50	HCl - 4,50	1:1
4,50	H_2SO_3 – 4,50	1:1
4,50	HNO_3 – 4,50	1:1
4,50	H_3PO_4 – 4,50	1:1

Amostras de 0,50 g do polímero polivinilpirrolidona foram dissolvidos em uma quantidade de água até a completa dissolução. Em seguida foram adicionadas quantidades das soluções dos ácidos correspondentes nas proporções determinadas. As soluções que continham um volume total de 15 mL, foram mantidas sob agitação por aproximadamente três horas e posteriormente vertidas em placas de poliestireno de 10 cm de diâmetro.

Os filmes de polivinilpirrolidona/H₃PO₄ foram preparados em várias razões mol/mol em relação à unidade monomérica do polímero. As concentrações do ácido, bem como da polivinilpirrolidona estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Composições dos filmes obtidos de polivinilpirrolidona/H₃PO₄.

Polivinilpirrolidona (mmol)	Ácido Fosfórico – 1,0 mol.L⁻¹ (mmol)	Razões Preparadas Polímero/ácido (mol/mol)
4,50	4,50	1:1
4,50	2,25	2:1
4,50	1,50	3:1
4,50	1,13	4:1
4,50	0,90	5:1

Amostras de 0,50 g do polímero polivinilpirrolidona foram dissolvidos em 15 mL de água até sua completa dissolução. Em seguida foram adicionadas quantidades da solução de ácido fosfórico 1,0 mol.L⁻¹, nas proporções determinadas. As soluções foram mantidas sob agitação por aproximadamente três horas e posteriormente vertidas em placas de poliestireno de 10 cm de diâmetro.

Os filmes de blendas de polivinilpirrolidona/poli(4-vinilpiridina) foram preparados em várias razões mol/mol em relação às unidades monoméricas dos polímeros e do ácido fosfórico. As concentrações do ácido fosfórico, bem como dos polímeros, com relação às unidades monoméricas, estão apresentadas na tabela 4.

Tabela 4 - Composições dos filmes obtidos de polivinilpirrolidona/poli(4-vinilpiridina)/H₃PO₄.

Polivinilpirrolidona (mmol)	Poli(4-vinilpiridina) (mmol)	Ácido Fosfórico (mmol)	Razões Preparadas Polímero/ácido (mol/mol)
2,25	2,25	0,28	8:8:1
2,25	2,25	0,56	8:8:2
2,25	2,25	1,12	8:8:4
2,25	2,25	2,25	8:8:8

Amostras de 0,25 g do polímero polivinilpirrolidona e 0,24 g de poli(4-vinilpiridina) foram dissolvidas em 10 mL de etanol cada, e misturadas após a dissolução. Em seguida foram adicionadas quantidades pré-determinadas de solução de ácido fosfórico 1,0 mol.L⁻¹ nas proporções pré-determinadas.

Após a adição do ácido houve a formação de precipitados. Estes precipitados foram filtrados e dissolvidos em etanol e a solução vertida em placas de poliestireno de 10 cm de diâmetro. Todos os filmes foram formados pela evaporação à temperatura ambiente dessas soluções. Após secos, os filmes foram retirados das placas de poliestireno e em seguida caracterizados.

4.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Para obtenção dos espectros vibracionais, foi utilizado um espectrofotômetro ABB[®] modelo FTLA 2000, operando na região de 4000 a 400 cm⁻¹. Para as soluções que formaram filmes e também para os polímeros puros, os espectros foram obtidos diretamente dos filmes ou na forma de pastilhas de KBr.

4.4 Análises Termogravimétricas (TGA)

Para as medidas de análise termogravimétricas, foi utilizado um analisador termogravimétrico (TG) modelo TGA-50 da Shimadzu[®]. Amostras com massas entre 5,0 e 10,0 mg foram submetidas a corridas de temperaturas, da temperatura ambiente até 600°C, com taxa de aquecimento constante de 10°C.min⁻¹ e atmosfera de nitrogênio com fluxo de nitrogênio de 150 mL.min⁻¹.

4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de calorimetria exploratória diferencial foram realizadas em um equipamento DSC-50 da Shimadzu[®], calibrado com índio. As amostras foram aquecidas até 150°C e posteriormente foram efetuados choques térmicos, resfriando as amostras em nitrogênio líquido. A seguir as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 250°C a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e sob fluxo de nitrogênio de 150 mL.min⁻¹.

4.6 Medidas de Condutividade Elétrica

Para as análises de condutividade elétrica dos filmes, foi utilizado o método de duas pontas através do eletrômetro Keithley 6517^a, mostrada na figura 8.

Foram medidas as condutividades volumétricas e superficiais utilizando uma célula modelo Keithley 8009 Resistivity Test Fixture. Esse método foi utilizado devido à detecção de valores de correntes muito baixos; as medidas foram feitas diretamente, medindo-se a diferença de potencial e a corrente elétrica que fluiu através da amostra sob a ação de um campo elétrico.

Todas as medidas foram realizadas em um ambiente com umidade controlada em 43% ($\pm 3\%$).

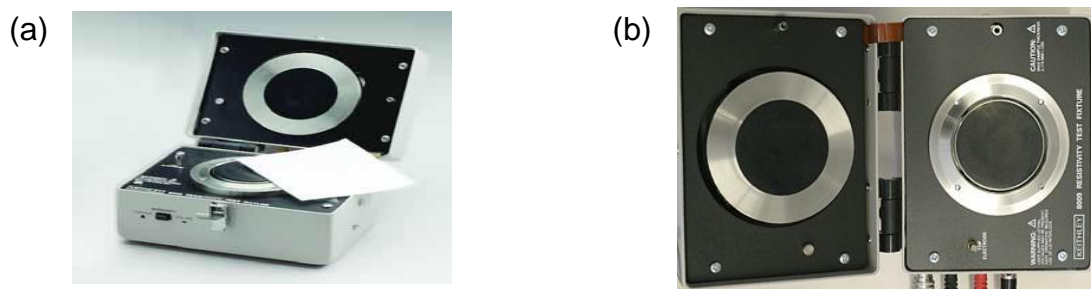


Figura 8 - a) Esquema geral da célula modelo; (b) Célula modelo vista de cima.

4.7. Testes de Solubilidade e Umidade Relativa

Os testes de solubilidade foram feitos adicionando água ou etanol aos filmes, sob agitação. Testou-se também a solubilidade dos filmes com proporções água/etanol: 20:80; 10:90 (mol/mol), e ainda foram feitos testes de umidade relativa, submetendo os filmes às umidades relativas de 60% e 100% em um dessecador.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Sistema PVP/Ácidos

5.1.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Na Figura 9 estão apresentados os espectros vibracionais na região do infravermelho para os filmes de polivinilpirrolidona e de polivinilpirrolidona em diferentes meios ácidos.

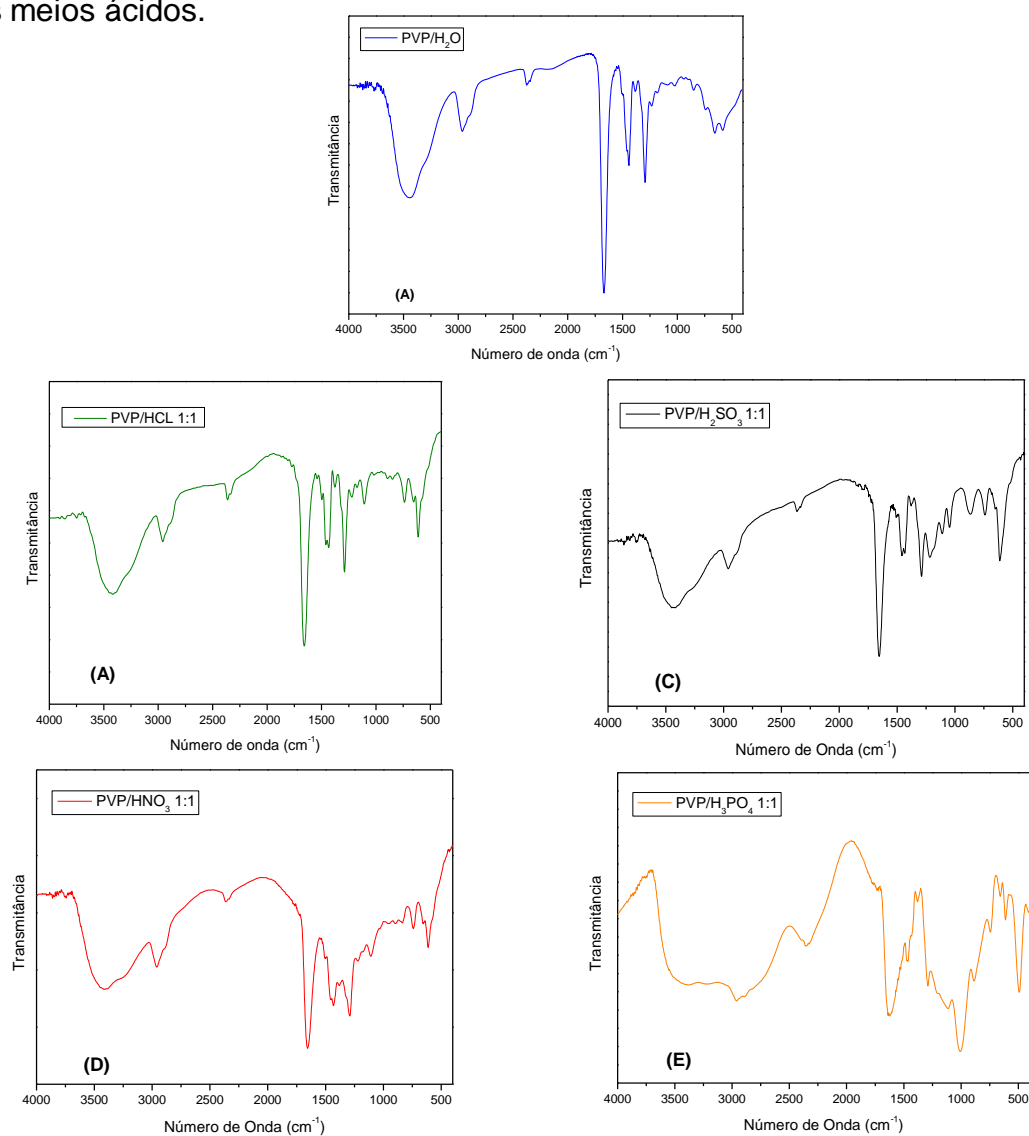


Figura 9 - Espectros vibracionais para os filmes: (A) PVP/H₂O (B) PVP/HCL (C) PVP/H₂SO₃ (D) PVP/HNO₃ e (E) PVP/H₃PO₄.

Na figura 10 são apresentados os espectros na região do infravermelho para o polímero PVP puro e para os filmes formados por PVP/ácidos. Analisando a Figura 10, observamos para o PVP puro, uma banda de absorção em 1670 cm^{-1} , que é uma combinação da contribuição dos estiramentos dos grupos $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}-\text{N}$. Esta banda exibe um deslocamento para menores números de onda quando o polímero está protonado pela ligação entre o oxigênio do grupo $\text{C}=\text{O}$ e os prótons dos respectivos ácidos. A protonação provocou o deslocamento da banda de estiramento $\text{C}=\text{O}$ de 1670 cm^{-1} para menores números de onda, alcançando um valor mínimo em 1628 cm^{-1} para o filme PVP/ H_3PO_4 com uma relação polímero/ácido de 1:1 (mol/mol). Observam-se também bandas largas nos espectros, que são devido à presença de grupos característicos dos ácidos utilizados, como nitrato, hidrogenofosfato e sulfônico, nos filmes.

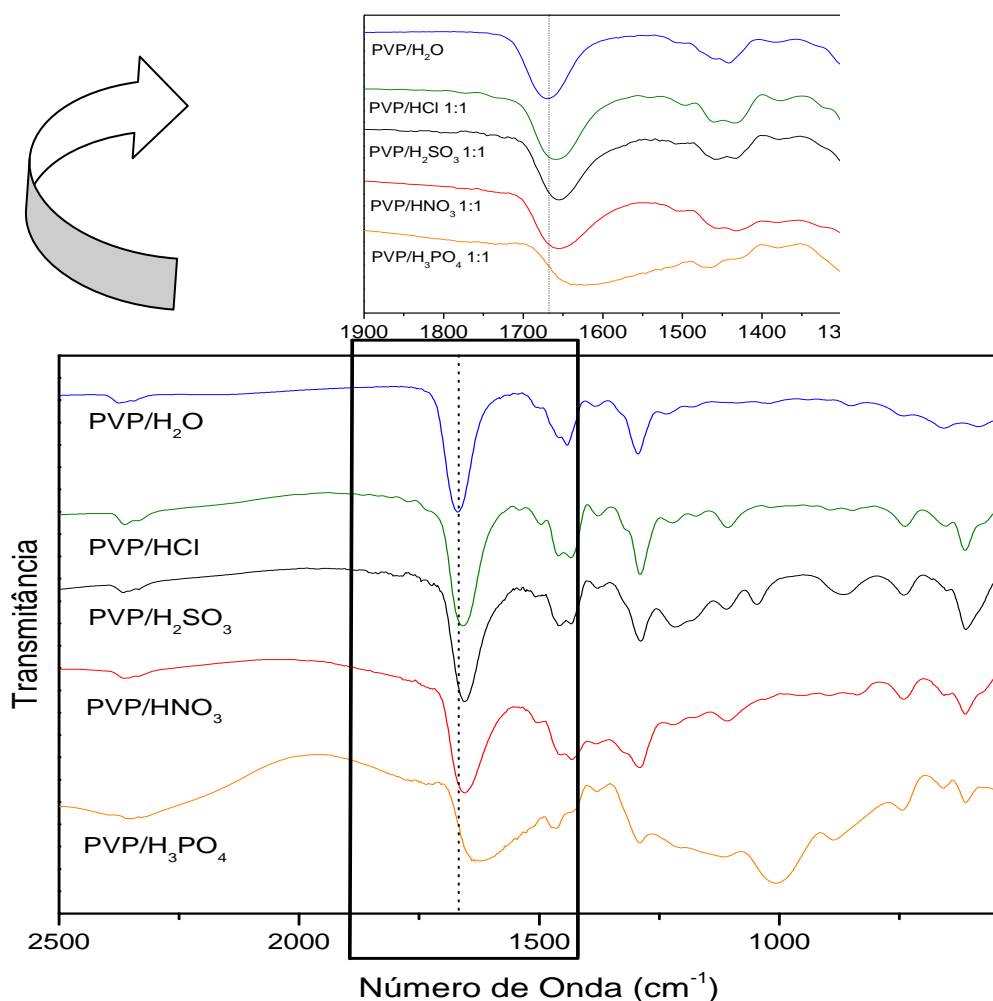


Figura 10 - Espectros na região do infravermelho para o polímero puro PVP e para os filmes PVP/ácidos nas razões indicadas. Gráfico inserido: ampliação da região entre 1900 – 1300 cm^{-1} . A linha pontilhada identifica a banda do PVP puro referente ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ para melhor visualização dos deslocamentos causados pela protonação.

Os filmes obtidos com ácido clorídrico, ácido sulfuroso e ácido nítrico, acabaram por ser muito higroscópicos e de difícil manuseio; características não apropriadas para o presente trabalho.

Levando em consideração as características físicas, como a maleabilidade e a higroscopicidade dos filmes, optou-se por estudar e analisar as propriedades dos filmes obtidos com PVP/H₃PO₄. O ácido fosfórico mostrou-se o mais adequado para permitir a solubilização do polímero pela protonação mais efetiva do átomo de oxigênio na molécula, e inclusive quanto à retenção de moléculas de água nos filmes de forma que não prejudicassem a maleabilidade dos mesmos.

Na Figura 11 são apresentados os espectros na região do infravermelho para o polímero PVP puro e para os filmes formados entre PVP/H₃PO₄ nas proporções indicadas.

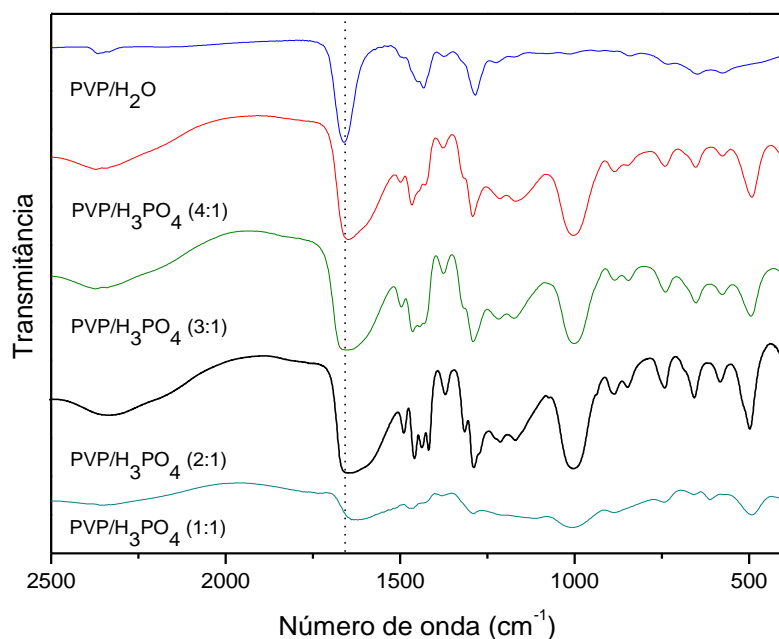


Figura 11 - : Espectro vibracional para o polímero PVP e para os filmes PVP/H₃PO₄ nas proporções indicadas.

A interação do grupo carbonila do polímero PVP com o próton do ácido fosfórico, provocou o deslocamento da banda de estiramento C = O de 1670 cm⁻¹ no polímero puro, para menores números de onda, atingindo um valor mínimo de 1628 cm⁻¹ para a filmes com relação monomérica polímero/ácido 1:1 (mol/mol).

É possível perceber que para o sistema PVP/H₂O há um máximo de absorção em 1670 cm⁻¹. Observa-se um deslocamento para menores números de onda, mas também a presença de duas bandas sobrepostas, com um aumento na intensidade daquela em 1628 cm⁻¹ conforme a quantidade de ácido é aumentada.

5.1.2 Análise Térmica

5.1.2.1. Termogravimetria (TGA)

Nas figuras 12 (A) e (B) estão apresentadas as curvas de termogravimetria e as curvas de DTGA para o polímero PVP puro e para os filmes formados por PVP/H₃PO₄.

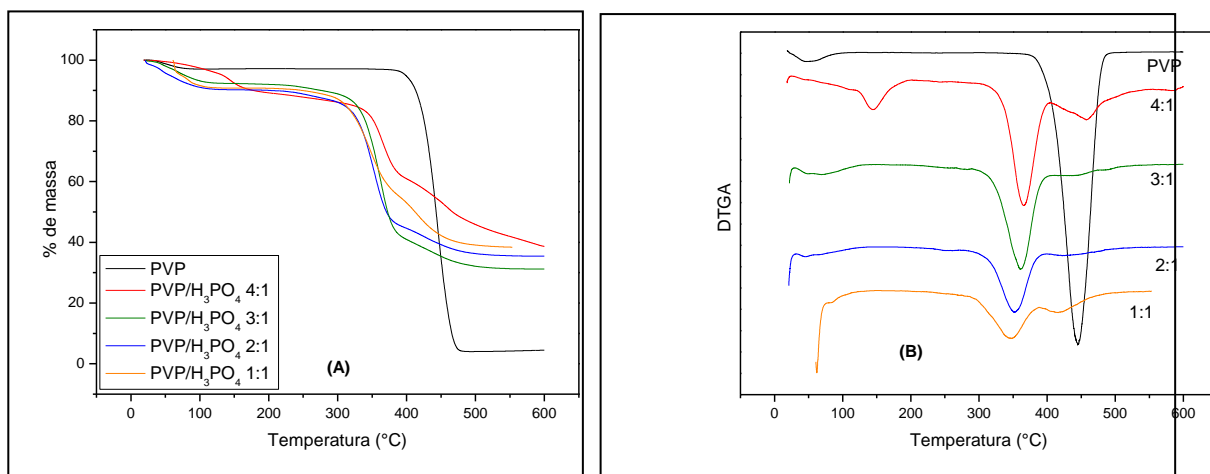


Figura 12 - (A) Curvas termogravimétricas para polímero PVP e para os filmes formados por PVP/H₃PO₄ nas proporções indicadas. (B) Derivadas das curvas termogravimétricas.

Inicialmente observa-se uma perda de massa entre a temperatura inicial e 150°C provavelmente pela eliminação de água presente na amostra. O PVP puro mostra apenas um estágio de degradação iniciada a 400°C e finalizado acima de 480°C. Com a incorporação do ácido fosfórico ao filme, há uma diminuição na

estabilidade térmica, com a degradação iniciando-se em temperaturas da ordem de 300°C. Não há uma clara visualização da finalização de perda de massa, isto é, as curvas continuam mostrando que a degradação persiste até temperaturas da ordem de 600°C. Provavelmente devido a cinética lenta do processo de degradação do ácido fosfórico. Experimentos de caracterização espectroscópicas dos resíduos obtidos a altas temperaturas serão realizados para se obter informações acerca dos produtos e mecanismos de degradação.

5.1.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na Figura 13 está representada a curva de calorimetria de varredura exploratória diferencial para o polímero PVP, com valor da Tg de 180 °C.

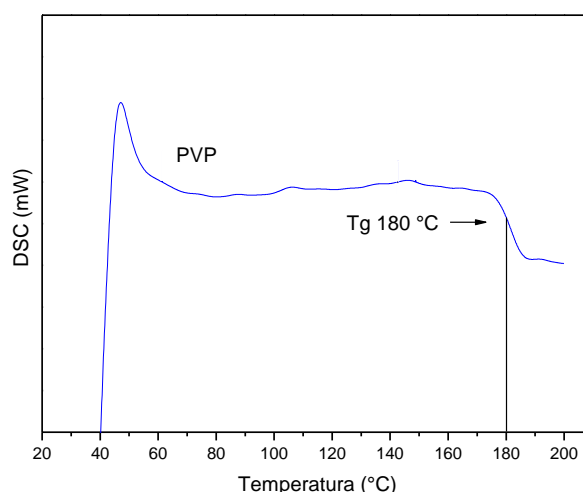


Figura 13 - Curva de calorimetria exploratória diferencial para o polímero PVP.

Na Figura 14 estão apresentadas as curvas de calorimetria exploratória diferencial para os filmes de PVP/H₃PO₄ nas proporções indicadas. Ao analisar a Figura 14, observam-se deslocamentos nos valores de Tg para cada composição dos filmes. Esses valores de Tg menores são conseqüências da interação do próton com o polímero e com a espécie aniônica gerada pela dissociação do ácido, provocando então significativas variações no arranjo das cadeias poliméricas, tornando as moléculas menos rígidas e mais afastadas.

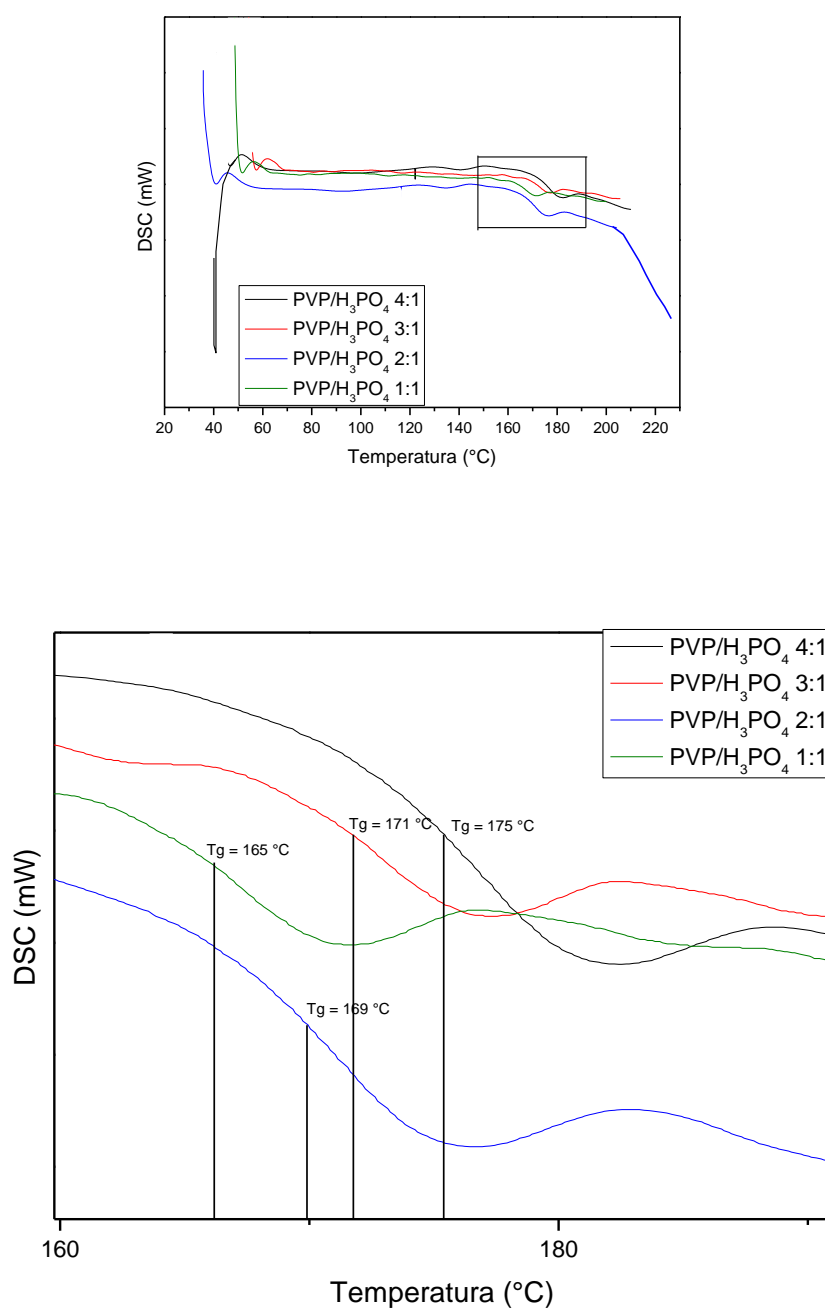


Figura 14 - Curvas de calorimetria exploratória diferencial para os filmes de PVP/H₃PO₄ nas proporções indicadas.

5.1.3. Condutividade Elétrica

Tabela 5 - Valores de condutividade elétrica para os filmes de PVP/H₃PO₄.

Proporção PVP/H ₃ PO ₄	Espessura do filme (mm)	Resistividade superficial (Ω.cm)	Condutividade superficial (S.cm ⁻¹)	Resistividade Volumétrica (Ω.cm)	Condutividade volumétrica (S.cm ⁻¹)
1:0 (puro)	0,047	4,827.10 ¹³	2,07.10 ⁻¹⁴	2,568.10 ¹⁰	3,894.10 ⁻¹¹
1:1	0,063	3,953.10 ⁹	2,529.10 ⁻¹⁰	1,767.10 ⁶	5,659.10 ⁻⁷
2:1	0,020	1,619.10 ⁹	6,177.10 ⁻¹⁰	3,116.10 ⁶	3,209.10 ⁻⁷
3:1	0,032	3,150.10 ⁹	3,174.10 ⁻¹⁰	8,653.10 ⁷	1,156.10 ⁻⁸
4:1	0,077	5,672.10 ¹⁰	1,763.10 ⁻¹¹	1,020.10 ⁷	9,804.10 ⁻⁸
5:1	0,117	4,658.10 ¹⁰	2,147.10 ⁻¹¹	2,685.10 ⁷	3,724.10 ⁻⁸

O polímero PVP puro apresenta uma condutividade volumétrica de 3,894.10⁻¹¹. A formação do filme em meio ácido provocou um aumento na condutividade volumétrica na ordem de 10⁴ nas proporções 1:1, 2:1; e da ordem de 10³ nas proporções 3:1, 4:1 e 5:1.

5.2. Sistema PVP/P4VP/Ácido

5.2.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais para os polímeros PVP, P4VP e para as blendas de PVP/P4VP/H₃PO₄ estão mostrados na Figura 15. Nos espectros para os filmes das blendas podemos observar a presença dos dois polímeros pelas bandas em 1670 cm⁻¹ e em 1600 cm⁻¹ atribuídas como sendo relativas ao estiramento C=O da polivinilpirrolidona e ao estiramento CN da poli(4-vinilpiridina) respectivamente.

A protonação do átomo de oxigênio da polivinilpirrolidona, provoca o deslocamento da banda de estiramento C = O de 1670 cm⁻¹ no polímero puro para menores números de onda, como já descrito no início deste trabalho, ao passo que a protonação dos átomos de nitrogênio piridínico no polímero P4VP provoca o

deslocamento da banda de estiramento CN de 1600 cm^{-1} no polímero puro para maiores números de onda²⁴. Nos espectros da Figura 15 fica dificultada a análise, principalmente pelo fato da proximidade das bandas de absorção e, também pela banda muito larga referente ao grupo C=O da polivinilpirrolidona. Um aspecto interessante é a relação de intensidade das bandas de absorção dos grupos C=O e C-N, que diminui à medida que se aumenta a concentração de ácido na blenda. Esse fato pode ser devido a uma interação preferencial do ácido com o P4VP e à medida que se aumenta a concentração do ácido, mais polímero PVP passa a ser incorporado na blenda.

A presença de bandas vibracionais dos grupos dihidrogenofosfato ou hidrogenofosfato não é evidenciada nos espectros da Figura 15. Estas bandas ocorrem principalmente na região de $1000 - 1200\text{ cm}^{-1}$ e não fica claro na comparação entre os espectros que os mesmos estão presentes. O número de modos vibracionais dos polímeros PVP e P4VP é relativamente grande e bandas dos ânions derivados do ácido fosfórico podem estar “mascaradas” pela sobreposição das mesmas.

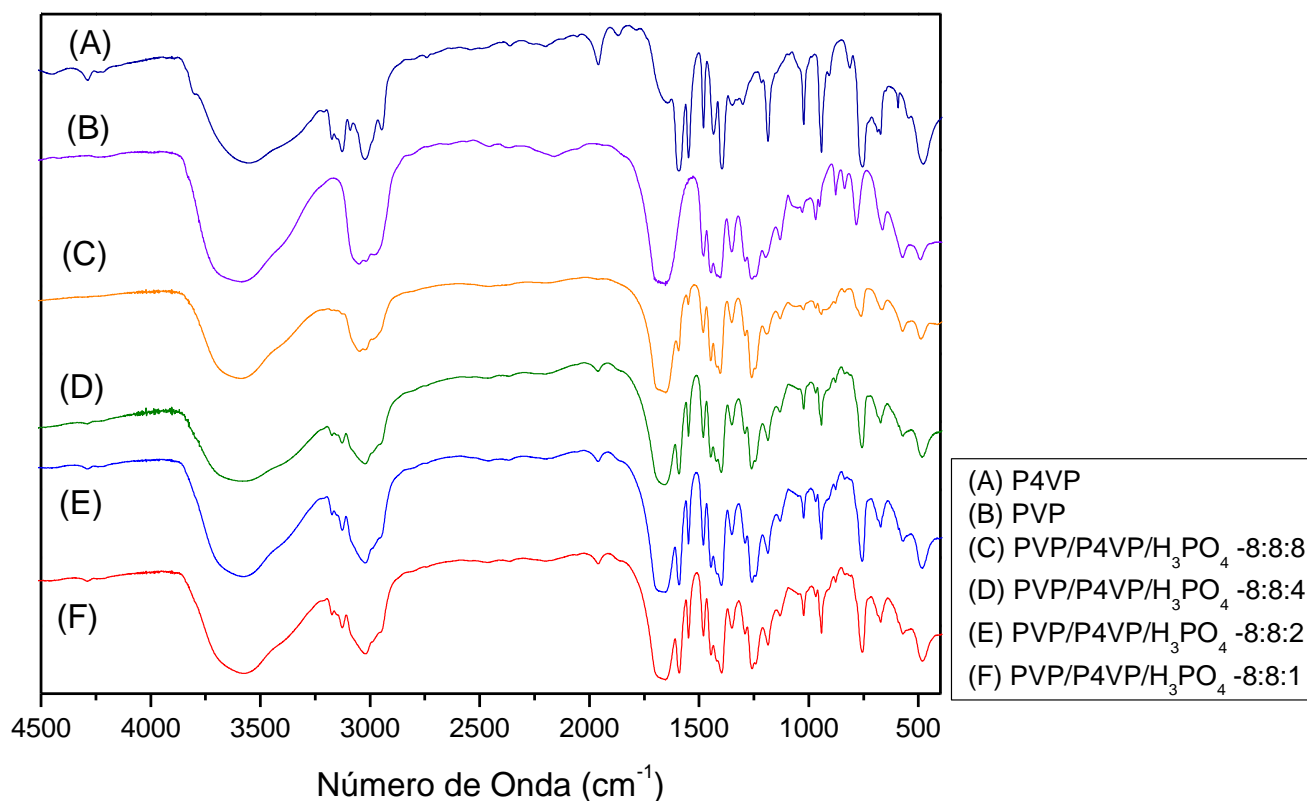


Figura 15 - Espectro vibracional para os polímeros puros PVP, P4VP e para os filmes de PVP/P4VP/H₃PO₄ nas proporções indicadas.

5.2.2. Análise Térmica

5.2.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na Figura 16 está representada a curva de calorimetria de varredura exploratória diferencial para o polímero P4VP, com valor da Tg de 144 °C. para o polímero PVP está representada na Figura 13.

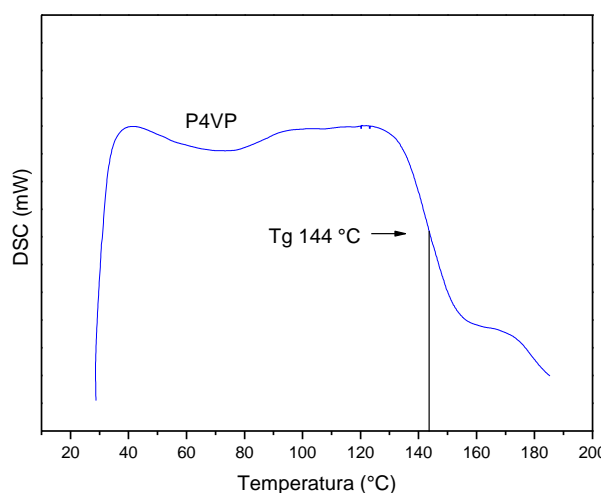


Figura 16 - Curva de calorimetria exploratória diferencial para o polímero P4VP.

Na Figura 17 estão representadas as curvas de calorimetria exploratória diferencial para os filmes formados por PVP/P4VP/H₃PO₄ nas proporções indicadas.

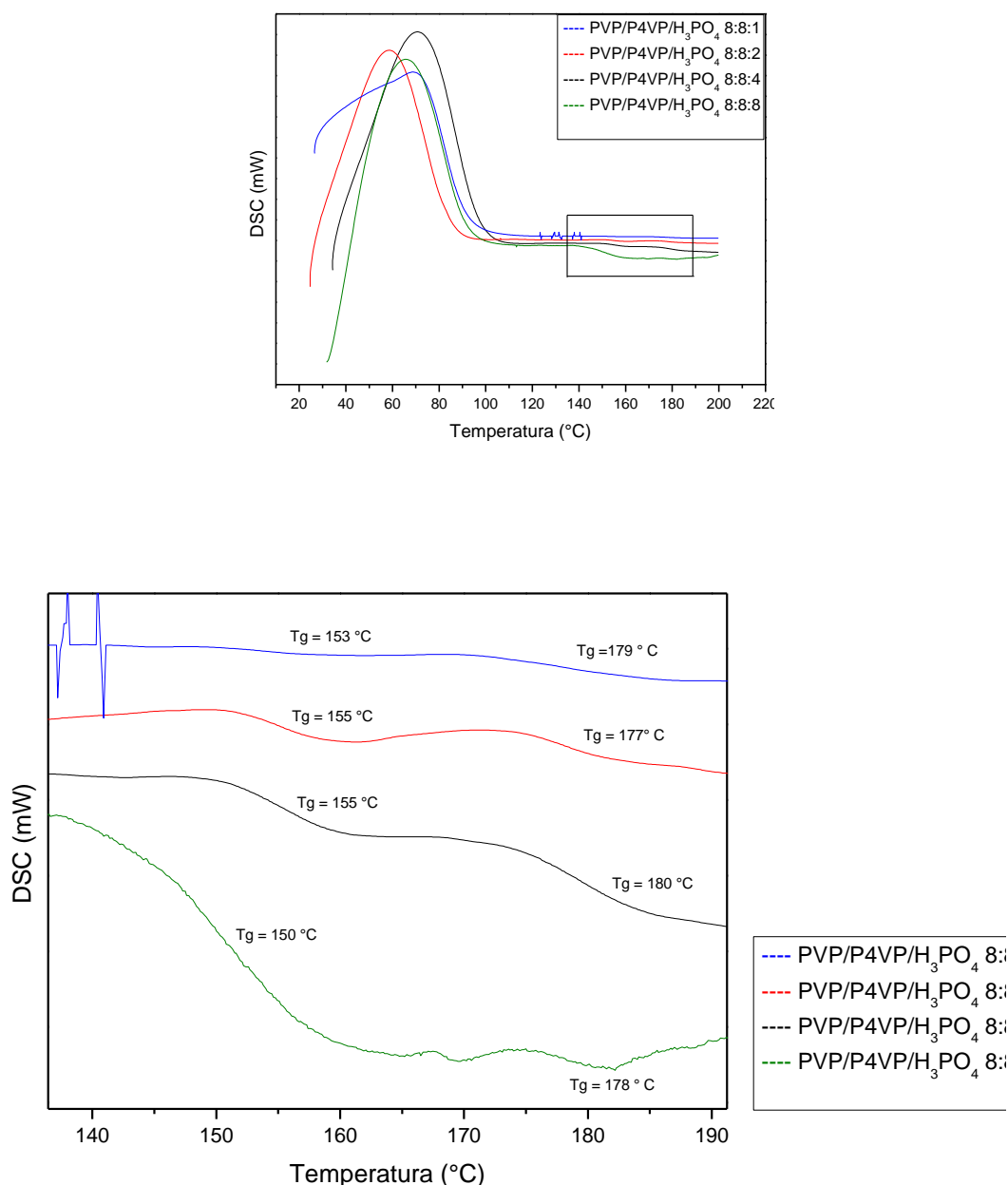


Figura 17 - Curvas de calorimetria exploratória diferencial para os filmes formados por PVP/P4VP/ H_3PO_4 nas proporções indicadas.

Não há praticamente nenhuma mudança na T_g da polivinilpirrolidona, enquanto que para o polímero P4VP observa-se uma modificação da T_g de $144^\circ C$ para o polímero puro para $155^\circ C$ nas blendas com PVP contendo ácido fosfórico.

Este comportamento pode ser devido à maior interação P4VP/ H_3PO_4 do que PVP/ H_3PO_4 , embora os espectros na região do infravermelho não mostrem uma incorporação do ácido.

5.2.3. Condutividade Elétrica

Tabela 6 - Valores de condutividade elétrica para os filmes de PVP/P4VP/H₃PO₄.

Proporção PVP/P4VP/H ₃ PO ₄	Espessura do filme (mm)	Resistividade superficial ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Condutividade superficial ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Resistividade Volumétrica ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Condutividade volumétrica ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
8:8:8	0,014	$5,865 \cdot 10^9$	$1,705 \cdot 10^{-10}$	$7,589 \cdot 10^6$	$1,318 \cdot 10^{-7}$
8:8:4	0,042	$4,295 \cdot 10^{10}$	$2,328 \cdot 10^{-11}$	$9,478 \cdot 10^6$	$1,055 \cdot 10^{-7}$
8:8:2	0,096	$5,753 \cdot 10^{10}$	$1,738 \cdot 10^{-11}$	$4,582 \cdot 10^7$	$2,182 \cdot 10^{-8}$
8:8:1	0,074	$3,475 \cdot 10^{10}$	$2,878 \cdot 10^{-11}$	$7,244 \cdot 10^7$	$1,380 \cdot 10^{-8}$
PVP puro	0,047	$4,827 \cdot 10^{13}$	$2,07 \cdot 10^{-14}$	$2,568 \cdot 10^{10}$	$3,894 \cdot 10^{-11}$
P4VP puro	0,057	$6,634 \cdot 10^{13}$	$1,507 \cdot 10^{-14}$	$2,070 \cdot 10^{11}$	$4,830 \cdot 10^{-12}$

O polímero PVP puro apresenta uma condutividade volumétrica de $3,894 \cdot 10^{-11}$, e o polímero P4VP puro uma condutividade volumétrica de $4,830 \cdot 10^{-12} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. A formação dos filmes de PVP/P4VP em meio ácido provocou um aumento na condutividade na ordem de 10^5 nas proporções 8:8:8 e 8:8:4; e da ordem de 10^4 nas proporções 8:8:2 e 8:8:1.

Estes resultados mostram que deve haver a incorporação de ácido fosfórico, visto que um aumento tão significativo na condutividade elétrica não é consistente com a formação da blenda PVP/P4VP tão somente.

Tais aumentos possivelmente devem ser observados pela presença de íons H_2PO_4^- . Contudo os valores de condutividade volumétrica observados nos filmes, da ordem de 10^{-7} e $10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, ainda são baixos e não caracterizam as blends como material condutor de eletricidade, sendo no entanto plenamente satisfatórios para o presente trabalho.

5.4. Testes de Solubilidade e de Umidade Relativa

Os resultados do teste de solubilidade estão descritos na Tabela 5, onde S = solúvel, PS = parcialmente solúvel, I = insolúvel, AH = alta higroscopicidade, MH = média higroscopicidade e U.R. = umidade relativa. As relações indicadas nas soluções água/EtOH são relações mol/mol.

Tabela 7 - Valores dos testes de solubilidade para os filmes.

Filmes	Água	Água/EtOH	Água/EtOH	EtOH	U.R.	U.R.
		20:80	10:90		100%	60%
PVP	S	S	S	S	AH	MH
P4VP	I	S	S	S	AH	MH
PVP/H ₃ PO ₄	S	S	S	S	AH	MH
PVP/P4VP/H ₃ PO ₄	PS	PS	PS	S	AH	MH

Os resultados dos testes de solubilidade e umidade relativa mostraram que os filmes de PVP/ H₃PO₄ obtidos têm alta higroscopicidade, são solúveis em etanol e em água. Já os filmes das blendas de PVP/P4VP/H₃PO₄ são solúveis em etanol e parcialmente solúveis em água e em misturas de água/etanol.

6. CONCLUSÃO

Para o sistema PVP/Ácidos, os resultados dos estudos de espectroscopia vibracional na região do infravermelho mostraram um deslocamento da banda de estiramento C=O, observado em 1670 cm^{-1} no polímero puro, para menores números de onda; alcançando um valor mínimo de 1628 cm^{-1} . Este deslocamento deve-se à protonação do átomo de oxigênio do grupo C=O do PVP pelo prótons dos ácidos utilizados. Os filmes obtidos com ácido fosfórico mostraram-se mais adequados para o presente trabalho devido ao fato que os filmes obtidos com os demais ácidos se mostraram muito higroscópicos e de difícil manuseio. Observou-se nos espectros vibracionais dos filmes de PVP/H₃PO₄ o deslocamento da banda de estiramento C=O de 1670 cm^{-1} para menores números de onda à medida que a concentração de ácido nos filmes aumenta.

Os filmes de PVP/H₃PO₄, possuem alta estabilidade térmica, vindo somente a degradar em temperaturas da ordem de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. A análise das curvas de calorimetria exploratória diferencial mostrou uma diminuição nos valores de Tg devido à interação do próton do ácido com a polivinilpirrolidona, tornando estes filmes menos rígidos, com cadeias poliméricas mais afastadas. A condutividade elétrica, de $10^{-11}\text{ S.cm}^{-1}$ no polímero puro, aumentou para 10^{-7} e 10^{-8} S.cm^{-1} nos polímeros com ácido fosfórico. Apesar do aumento significativo, os filmes ainda apresentaram uma baixa condutividade elétrica.

Os testes de solubilidade dos filmes de PVP/H₃PO₄ mostraram que estes são solúveis em etanol e água e apresentaram uma alta higroscopicidade.

Para o sistema PVP/P4VP/H₃PO₄, os espectros vibracionais apresentaram bandas na região de $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ características do PVP e P4VP e de difícil análise, devido principalmente à banda do grupo C=O que se apresentou muito larga. Uma incorporação de P4VP e PVP na blenda é sugerida como dependente da concentração de ácido fosfórico.

O estudo das curvas de calorimetria exploratória diferencial para as blendas mostrou um aumento para os valores de Tg para o P4VP e nenhuma variação nos valores de Tg para o PVP.

Os valores de condutividade elétrica para as blendas P4VP/PVP em meio ácido da ordem de $10^{-7} - 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ são característicos de materiais com baixa condutividade. Os testes de solubilidade das blendas de PVP/P4VP/H₃PO₄, mostraram que estes são solúveis em água e parcialmente solúveis em água/etanol e em etanol, apresentando uma higroscopicidade média.

Em geral, os filmes apresentaram características térmicas e elétricas adequadas para uma possível aplicação destes como membranas de células a combustível, porém há de se melhorar suas características no que se refere a solubilidade.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LUCAS, E.F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. – *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*, Rio de Janeiro: E-papers, 2001.
2. STEVENS, M. P. – *Polymer Chemistry, an introduction*, Oxford: Oxford University Press, 1999.
3. ELIAS, H. G. – *Macromolecules*, New York: Plenum, 1984.
4. MANO, E. B. – *Introdução a Polímeros*, Ed. Edgard Blucher, São Paulo, 1988.
5. ALFREY, T.; GURNEE, E. F. – *Organic Polymers*, New Jersey: Prentice – Hall, Inc., 1967.
6. PADILHA, A. F. – *Materiais de Engenharia, Microestrutura e Propriedades*, São Paulo: Hemus, 1997.
7. RAMESH, S.; YAHAYA, A. H.; AROF, A. K. – Miscibility studies of PVC blends (PVC/PMMA and PVC/PEO) based polymer electrolytes, *Solid State Ionics*, v 148, 2002, p. 483 – 486.
8. BIANCO, G.; SOLDI, M. S.; PINHEIRO, E. A.; PIRES, A. T. N.; GEHLEN, M. H.; SOLDI, V. – Thermal stability of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone-co-methacrylic acid) copolymers in inert atmospher, *Polymer Degradation and Stability*, v.80, 2003, p. 567 – 574.

9. TOKMAN, N.; AKMAN, S.; OZEROGLU, C. – Determination of lead, copper and manganese by graphite furnace atomic absorption spectrometry after separation/concentration using a water-soluble polymer, *Talanta*, v.63, 2004, p. 699 – 703.
10. PRINOS, A.; DOMPROS, A.; PANAYIOTOU – Thermoanalytical and spectroscopic study of poly(vinyl pyrrolidone)/polystyrene-co-vinyl phenol blends, *Polymer*, v.39, n°14, 1997, p. 3011 – 3014.
11. RAFIQUE, U.; MAZHAR, M; ALI, S.; KHWAJA, F. A.. – Analytical and electrical studies on poly (2-vinylpyridine) and its metal complexes, *Synthetic Metals*, n.78, 1996, p.73-77.
12. UTRACKI, L. A. – *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*, Munich: Hanser Publishers, 1989.
13. NARAYANAN, S. R.; YEN, SHIAO-PIN; LIU, L.; GREENBAUN, S. G. – Anhydrous Proton-Conducting Polymeric Electrolytes for Fuel Cells, *J.Phys. Chem. B*, n.3942, 2006, p.110(9).
14. MACKENZIE, R. C. – Nomenclature in thermal analysis, part IV, *Termochim. Acta*, v.28, 1979, p.1 – 6.
15. CAVALHEIRO, E. T. G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; GILBERTO, O. C. – A influencia de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas, *Química Nova*, v.18, n.3, 1995, p. 305 – 308.
16. IONASHIRO, M; GIOLITO, I. – Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica, *Cerâmica*, 26, 17, 1980.
17. BROWN, M. E. – *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*, New York: Chapman and Hall, 1988.

- 18.**GIROTTI, E. M.; SANTOS, I. A. – Medidas de Resistividade Elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente, *Química Nova*, v.25, n.4, 2002, p. 639-647.
- 19.**KHAN, A. A.; SMITHA, B.; SRIDHAR, S. – Solid Polymer electrolyte membranes on fuel cell application, *Journal of Membrane Science*, n.259, 2005, p. 10 – 26.
- 20.**SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. ; MORRIL, T.C. – *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, New York: John Wiley & Sons, Inc. 3.ed, 1974.
- 21.**FRANZOI, A. C. – Propriedades Térmicas, Espectroscópicas e Eletroquímicas: Complexos de Poli(vinilpirrolidona)/Tiocianato de Cu(II) e Blendas Poli(vinilpirrolidona)/Poli(4-vinilpiridina), *Tese de Mestrado* – CFM – UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- 22.**WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARDI, M. – Tecnologia de Células a Combustível, *Química Nova*, v.23, n.4, 2000, p. 538 – 546.
- 23.**BODDEKER, K. W.; PEINEMANN, K. V.; NUNES, S. P. – Membranes in Fuel Cells, *Journal of Membrane Science*, n.185, 2001,1.
- 24.**OUROS, A. C. – Preparação e Caracterização de Filmes de Poli(vinilpiridinas)/ácidos: Estudos Espectroscópicos, Térmicos e de Condutividade Protônica. Trabalho de Conclusão de Curso - Bacharelado em Química. Florianópolis, 2008.